

jp04155732/pn

L5 ANSWER 1 OF 1 JAPIO (C) 2004 JPO on STN  
ACCESSION NUMBER: 1992-155732 JAPIO  
TITLE: REFLECTION PREVENTIVE FILM AND CATHODE RAY TUBE  
INVENTOR: ISHIZAKI TSUYOSHI  
PATENT ASSIGNEE(S): TOSHIBA CORP  
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC
-----				
***JP 04155732***	A	19920528	Heisei	H01J029-88

APPLICATION INFORMATION

STN FORMAT: JP 1990-282548 19901019  
ORIGINAL: JP02282548 Heisei  
PRIORITY APPLN. INFO.: JP 1990-282548 19901019  
SOURCE: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined  
Applications, Vol. 1992

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: H01J029-88  
SECONDARY: C03C017-34; G09F009-30

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a reflection preventive film of high separation resistance by covering the periphery of a high refraction factor layer with a silicon oxide coating of particle or glass material and dispersing metal oxide particles of higher refraction factor than that of silicon oxide into a silicon oxide bound layer.

CONSTITUTION: A reflection preventive film 15 is formed by laminating two layers of a high refraction factor film 16 and a low refraction factor film 17 on a glass face plate 11. Used for the layer 16 is composite particles that high refraction factor materials such as  $\text{TiO}_2$  particles 18 are coated with glass  $\text{SiO}_2$  films 19. A  $\text{SiO}_2$  bound layer is more strongly bound to a glass board mainly containing  $\text{SiO}_2$  than is bound to other materials. Accordingly, in case that metal oxide material is formed on the glass board by the application of metal alkoxide solution, low-temperature heating hydrolysis and dewatering condensation, silicon is used to produce a stronger film, compared with other metals.

COPYRIGHT: (C) 1992, JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-155732

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)5月28日

H 01 J 29/88

7354-5E

C 03 C 17/34

7003-4G

G 09 F 9/30

3 4 9 Z

7926-5G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 反射防止膜および陰極線管

⑰ 特 願 平2-282548

⑱ 出 願 平2(1990)10月19日

⑲ 発 明 者 石 崎 剛 志 埼玉県深谷市幡羅町1丁目9番2号 株式会社東芝深谷プラウン管工場内

⑳ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

㉑ 代 理 人 弁 理 士 大 胡 典 夫

明 細 書

1. 発明の名称

反射防止膜および陰極線管

2. 特許請求の範囲

(1) ガラス基板上に高屈折率層と低屈折率層の少くとも2層の屈折率の異なる層を積層して形成された反射防止膜において、前記高屈折率層は微粒子またはガラス薄膜でなる酸化けい素被膜で周囲を覆われ前記酸化けい素よりも屈折率の高い金属酸化物微粒子を、酸化けい素からなる結着層内に分散して形成されたものであることを特徴とする反射防止膜

(2) 内面に蛍光体スクリーンを形成したガラスのフェースプレートの外表面に高屈折率層と低屈折率層の少くとも2層の屈折率の異なる層を積層して形成された反射防止膜を設けてなる陰極線管において、前記高屈折率層は、周囲を平均粒径20nm以下の微粒子または20nm厚以下のガラス質で形成された酸化けい素被膜で覆われ、前記酸化けい素よりも屈折率の高い平均粒径50nm以下

の金属酸化物微粒子を、酸化けい素からなる結着層内に分散して形成されたものであることを特徴とする陰極線管

3. 発明の詳細な説明

〔発明の目的〕

(産業上の利用分野)

この発明は液晶装置や陰極線管の表示装置等に適用される多層反射防止膜に関するものである。

(従来技術)

表示装置の表面で外光が反射して表示画像の視認性が劣化するのを防止するために、ガラス基板の外表面を、サンドブラストやフロスト処理して、あるいは酸化けい素の粗面膜を塗布して粗面化する構造が知られている。

酸化けい素の粗面膜を形成する方法は、エチルシリケートSi(OR)<sub>4</sub> (ただしRはアルキル基)のアルコール溶液を予め50℃乃至60℃に加熱されたガラス基板の外表面にスプレー塗布し焼成して、第4図に示すように基板40上に表面が凹凸の膜41を形成するもので、平均膜厚dは

100nm、凹凸のピッチPは15乃至20μm程度である。

基板表面の粗面化により、例えば蛍光灯のような外光も乱反射により陰部のぼけた反射像となり、外光の画像に対する障害が軽減されるが、粗面は同時に画像光をも拡散し解像度を劣化してしまうという不都合がある。この粗面のピッチを微細化して解像度の劣化を防ぐ技術として、直径10乃至1000nmの $\text{SiO}_2$ 微粒子を分散させたエチルシリケート $\text{Si}(\text{OR})_4$ のアルコール溶液をガラス基板表面に塗布、焼成する技術がある(特開平1-154444号公報)。得られる膜は第5図に示すように $\text{SiO}_2$ 微粒子51と $\text{SiO}_2$ 薄膜52からなるものであるが、光散乱を起こして反射防止効果を得るものであるから、幾何光学的な拡散を生じるように比較的大粒子の $\text{SiO}_2$ 微粒子を使用しなければならず、解像度劣化の根本的な解消にはならない。

このような解像度劣化のない構造に第6図に示すような多層蒸着膜61がある。すなわち、屈

折率1.38の $\text{MgF}_2$ 層62と屈折率2.06の( $\text{TiO}_2 + \text{Pr}_6\text{O}_{11}$ )層63等を例えば交互に4層に形成したもので、正反射率は干渉によって0.1%以下に下がる。しかしながら蒸着膜の形成には大規模な真空蒸着設備などを必要とし、生産性の面で好ましくない。

蒸着のかわりに塗布法を用いて多層膜を形成する試みもなされている(ソルゲル法)。すなわち、エチルシリケート $\text{Si}(\text{OR})_4$ のアルコール溶液中に所望の屈折率をもつ例えば $\text{MgF}_2$ や $\text{TiO}_2$ の微粒子を分散させた塗布液か、金属アルコキシド溶液を基板に塗布し焼成するもので、この場合、生成する $\text{SiO}_2$ 膜は微粒子のバインダーとして作用する。所望の屈折率の膜を形成するためには膜中の微粒子の含有量を多くしなくてはならず、このためバインダー成分が少なくなり膜が剥離しやすく、その対策として600℃以上の高温焼成が必要になり、適用する基板の材料も制約され、製造価格も高くなる。

(発明が解決しようとする課題)

この発明は上記した欠点を解消した反射防止膜および陰極線管を得るものである。

[発明の構成]

(課題を解決するための手段)

本発明は、ガラス基板上に高屈折率層と低屈折率層の少くとも2層の屈折率の異なる層を積層して形成された反射防止膜において、前記高屈折率層は微粒子またはガラス膜でなる酸化けい素被膜で周囲を覆われ前記酸化けい素よりも屈折率の高い金属酸化物微粒子を、酸化けい素からなる結着層内に分散して形成されたものであることを特徴とする反射防止膜にある。

また、内面に蛍光体スクリーンを形成したガラスのフェースプレートの外表面に高屈折率層と低屈折率層の少くとも2層の屈折率の異なる層を積層して形成された反射防止膜を設けてなる陰極線管において、前記高屈折率層は、周囲を平均粒径20nm以下の微粒子または20nm厚以下のガラス質の膜でなる酸化けい素被膜で覆われ、前記酸化けい素よりも屈折率の高い平均粒径50nm以下の

金属酸化物微粒子を、酸化けい素からなる結着層内に分散して形成されたものであることを特徴とする陰極線管を提供するものである。

(作用)

酸化けい素 $\text{SiO}_2$ の結着層は、 $\text{SiO}_2$ を主成分とするガラス基板との結合が他の物質よりも強い。したがって金属アルコキシド溶液を塗布し、低温加熱で加水分解、脱水縮合して金属酸化物膜をガラス基板に形成する場合、他の金属におけるよりもけい素の場合が強い膜になる。例えば、陰極線管の製造工程でフェースプレートを含む外圍器は最大450℃までが熱処理の限界であり、一般の金属アルコキシドが上記加水分解縮合により強固な膜をつくることのできる500℃以上にすることができない。しかしけい素の場合は上記特質により、250℃程度の加熱で強い膜になるため、他の金属酸化物微粒子を結合して膜形成する結着剤として優れている。しかし低温で形成する $\text{SiO}_2$ 結着層と他の金属酸化物微粒子間の結合力が小さいため、膜が剥がれやすく脆い欠点がある。

$\text{SiO}_2$  よりも高屈折率の金属酸化物微粒子例えば  $\text{TiO}_2$  を個々に予め  $\text{SiO}_2$  の薄い被膜で包み、得られる複合粒子を  $\text{SiO}_2$  結着層に分散する構造であれば、 $\text{SiO}_2$  結着層と  $\text{SiO}_2$  被膜との結合が強固になるから、 $\text{SiO}_2$  よりも高屈折率の金属酸化物微粒子を含む強固な高屈折率層が形成される。

高屈折率の金属酸化物微粒子表面の  $\text{SiO}_2$  被膜の被覆は例えば常法のマイクロカプセル技術で生成するが、粒子処理において  $500^\circ\text{C}$  以上の加熱が容易であるため、高屈折率の金属酸化物微粒子表面に強固な  $\text{SiO}_2$  被膜が形成される。

この高屈折率層上に  $\text{SiO}_2$  を主体とする低屈折率層を積層して反射防止膜とする。低屈折率層も高屈折率層と同様に形成することができ、 $\text{SiO}_2$  よりも低屈折率の例えば  $\text{MgF}_2$  の微粒子に予め  $\text{SiO}_2$  被膜を施したものを  $\text{SiO}_2$  結着層に分散する。

前記  $\text{SiO}_2$  を被覆される微粒子の平均粒径は  $50\text{nm}$  未満とすることが望ましい。平均粒径を小

さくすることにより個々の粒子による光反射効果が減少して、層全体が  $\text{SiO}_2$  と例えば  $\text{TiO}_2$  との合成屈折率をもつ光に対して均質な層になる。また  $\text{SiO}_2$  被膜厚を  $5$  乃至  $20\text{nm}$  にすることにより金属酸化物微粒子の分散充填量を高めることができる。

合成屈折率  $n$  は、 $\text{SiO}_2$  の屈折率、体積分率を  $n_1$ 、 $v_1$ 、微粒子の屈折率、体積分率を  $n_2$ 、 $v_2$  とすれば、

$$n = n_1 \cdot v_1 + n_2 \cdot v_2$$

で表すことができる。

(実施例)

以下図面を参照して本発明の実施例を説明する。

第1図、第2図および第3図aは、本発明を陰極線管に適用した実施例を示すものである。第2図は陰極線管を示し、ガラスでできた真空外囲器10はフェースプレート11、ファンネル12、ネック13からなる。フェースプレート11は内面に蛍光体スクリーン14を塗布し、外面に反射防止膜15を形成している。

第1図に示すように、反射防止膜15はガラスのフェースプレート11上に高屈折率層16と低屈折率層17の2層を積層したもので構成される。

高屈折率層16は、第3図aに示すように平均粒径  $\phi_1$  が  $50\text{nm}$  未満（最大粒径は形成する膜厚以下になる）の高屈折率物質例えば  $\text{TiO}_2$  の微粒子18を、厚さ  $\phi_2$  が  $5$  乃至  $20\text{nm}$  の  $\text{SiO}_2$  のガラス質の薄膜19で被覆した複合微粒子20を用いる。この複合微粒子20は  $\text{TiO}_2$  微粒子18をけい素のアルコキシド溶液でコーティングした後、 $500^\circ\text{C}$  といった高温で加熱し、ガラス質の  $\text{SiO}_2$  薄膜19としたもので、相互に強固に固着している。

第1図に示すように、高屈折率層16は前記微粒子20を  $\text{SiO}_2$  結着層21内に分散分布する。すなわち、エチルシリケート  $\text{Si}(\text{OR})_4$  のアルコール溶液中に複合微粒子20を分散させたものを、フェースプレート外面にスピン塗布することによって得られる。エチルシリケート  $\text{Si}(\text{OR})_4$  のアルコール溶液はスピン塗布によってアルコールが気化し、

加水分解後に脱水縮合して  $\text{SiO}_2$  となる（ソルゲル法）。これを後述の低屈折率層の形成時に加熱するが加熱温度は  $200$  乃至  $250^\circ\text{C}$  である。得られる  $\text{SiO}_2$  結着層21はフェースプレート11に強固に被着し、かつ複合微粒子20の  $\text{SiO}_2$  薄膜19とも強固に被着する。したがって、膜強度の高い高屈折率層16が得られる。光学的には  $\text{SiO}_2$  薄膜19と  $\text{SiO}_2$  結着層21とは一体になり、 $\text{SiO}_2$  層中に高屈折率微粒子が分布する構造になる。所望の高屈折率を得るには、微粒子の含有比率を重量比で高屈折率物質/ $\text{SiO}_2 \geq 0.5$  にする必要がある。このため、高屈折率物質の溶媒に対する濃度を  $1\%$  以上とする。また、スピン塗布で膜厚を均一にするためには溶液に対する固形分を  $5\%$  以下にし、溶媒としてエタノール、ブタノール、IPA、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセロソルブ等を添加するとよい。

この結果、高屈折率層16の屈折率は約  $1.8$ 、平均膜厚は約  $76\text{nm}$ （波長  $550\text{nm}$  で）である。高屈折率物質としては上記  $\text{TiO}_2$  の他、

$\text{Sn:In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2:\text{Sb}_2\text{O}_3$  等の酸化物を用いることができる。

なお、第3図bは複合微粒子20aの変形例で、平均粒径50nm未満の高屈折率微粒子18aをそれよりも粒径の小さな望ましくは20nm以下の $\text{SiO}_2$ 微粒子19aでコーティングした構造からなり、上記実施例と同様な強固な高屈折率層を形成することができる。

次に前記高屈折率層16の上に低屈折率層17を形成する。エチルシリケート $\text{Si}(\text{OR})_4$ のアルコール溶液、または粒径10乃至50nmの $\text{MgF}_2$ 微粒子をエチルシリケートのアルコール溶液に分散させた塗布液をスピン塗布する。続いて高屈折率層16とともに約200℃で加熱する。得られる低屈折率層17は $\text{SiO}_2$ 単独層、または $\text{MgF}_2$ 微粒子23を $\text{SiO}_2$ 結着層24で固めた構造となる。屈折率は前者で約1.451、後者で約1.42、平均膜厚はそれぞれ約980nm、約970nmである。

上記構造により高屈折率層がガラス基板に強固

に被着し、高屈折率層に低屈折率層が強固に被着するので膜全体が強固な膜となり、抗剥離性の高い反射防止膜になる。なお、前記実施例で低屈折率層の $\text{MgF}_2$ 微粒子を $\text{SiO}_2$ 薄層でコーティングした複合微粒子とすれば、一層の強固な膜が得られることはいうまでもない。実施例の反射防止膜の正反射率は約0.5%以下と低反射で十分な反射防止効果を示し、一方、画像の視認性も全く変化しなかった。また消しゴムで擦る剥離実験によっても100回の擦りで全く変化がなかった。

また高屈折率層に $\text{SnO}_2$ などの透明導電性酸化物を用いた場合は、反射防止と同時に帯電防止効果を得ることができる。

以上本発明を陰極線管に適用したが、本発明の反射防止膜は他の表示装置例えば液晶表示装置やEL表示装置にも同様に適用できるものである。

#### [発明の効果]

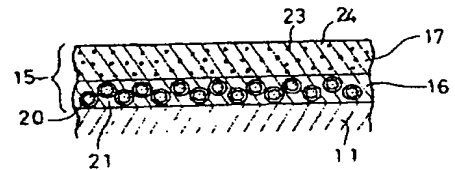
本発明によれば、表示画面を劣化させることなく反射率の低い強固な反射防止膜を、簡単に低廉に形成することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

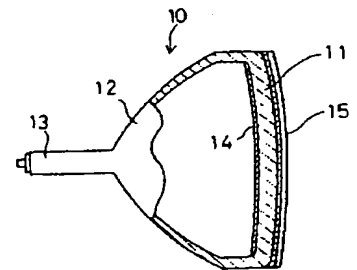
第1図は本発明の一実施例の膜構造の断面図、第2図は第1図の膜が適用される陰極線管の略断面図、第3図aは第1図の膜を形成する微粒子の断面図、第3図bは同じく微粒子の変形例を示す断面図、第4図乃至第6図は従来例を説明する断面図である。

- 11…フェースプレート、 15…反射防止膜、  
16…高屈折率層、 17…低屈折率層、  
18…高屈折率微粒子、 19… $\text{SiO}_2$ 薄膜。

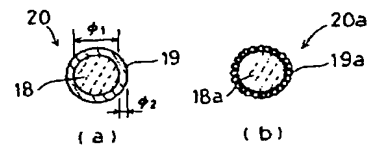
代理人 弁理士 大 胡 典 夫



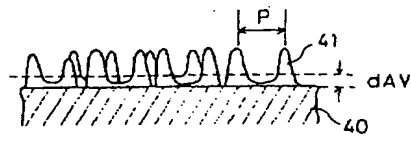
第 1 図



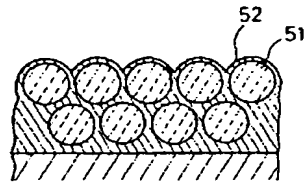
第 2 図



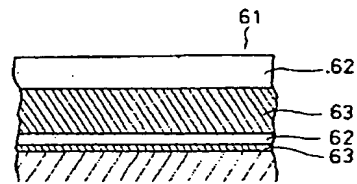
第 3 図



第 4 図



第 5 図



第 6 図